

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-235372**

(43)Date of publication of application : **22.11.1985**

---

(51)Int.CI.

H01M 10/40

H01M 4/58

---

(21)Application number : **59-091455**

(71)Applicant : **SANYO CHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **07.05.1984**

(72)Inventor : **HAYASHI HIROSHI  
SATO MASAHIRO**

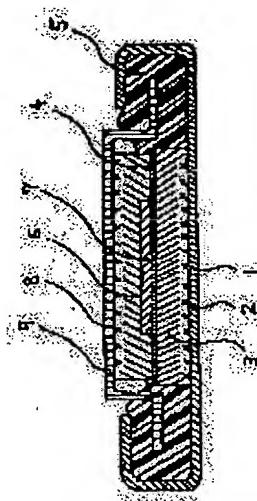
---

## (54) SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve flatness of voltage, discharging voltage by forming electrolyte, anode and cathode from an organic solvent containing dissolved lithium salt, chalcogen compound of transition metals, and organic baked material and metallic lithium which are brought in electrical contact in the battery respectively.

**CONSTITUTION:** Organic solvent dissolving lithium salt is used as the electrolyte, chalcogen compound of a transition metal is used as anode material 3, and an organic baked material and metallic lithium which are brought in electrical contact is used as the cathode. For example, a metallic net 2 for collecting current is placed on the bottom surface of an anode can 1, and an anode material 3 is affixed on top. Then, after separator 4 containing organic electrolyte is placed on the anode material 3, L-shaped gascket 5 is inserted along the wall of the anode can 1. After an organic baked material piece 6 affixed with metallic lithium 7 is stuck to a cathode can 9 with a metallic net 8 for collecting current in between, it is placed on top of a separator 4 and the opening of the anode can is bent towards inside for sealing.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## 訂正有り

②日本国特許庁(JP)

③特許出願公開

## ④公開特許公報(A) 昭60-235372

⑤Int.Cl.  
H 01 M 10/40  
4/58識別記号  
H 01 M 10/40  
4/58序内整理番号  
8424-5H  
2117-5H

⑥公開 昭和60年(1985)11月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全1頁)

## ⑦発明の名称 二次電池

⑧特 願 昭59-91455  
⑨出 願 昭59(1984)5月7日

⑩発明者 林 博 史 大津市花園町17-10

⑪発明者 佐 藤 正 洋 京都市東山区泉涌寺五葉ノ辻町7-3

⑫出願人 三洋化成工業株式会社 京都市東山区一橋野本町11番地の1

## 明 詳 告

## 1. 発明の名称

二次電池

## 2. 特許請求の範囲

1. リチウム塩を溶解した有機溶媒を電解液とし、遷移金属のカルコゲン化合物からなるものを正極材とし、有機物焼成体と金属リチウムを電池内で電気的に接触させたものを負極材としたことを特徴とする有機電解液二次電池。
2. 有機物焼成体が合成ポリマー、天然高分子化合物、石炭およびピッチャからなる群より選ばれる有機物の焼成体である特許請求の範囲第1項記載の電池。
3. 有機物焼成体が炭焼成体をさらに活性化したものである特許請求の範囲第1項または第2項記載の電池。
4. 合成ポリマーがポリアリールアセテレン類およびフェノール樹脂からなる群より選ばれる有機物焼成体である特許請求の範囲第2項

または第3項記載の電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は有機電解液二次電池に関するものである。

## (従来技術)

従来、二次電池として、正極および/または負極材に共役系を有する高分子焼成体を用い、過塩素酸リチウムなどの電解質を含む電解液中のイオンの電極への注入、離脱による電気電位の変化を利用して充放電を行なうという技術がある(特開昭58-93176号公報)。

## (発明の目的、構成)

本発明者は、このような二次電池において電圧、放電電圧の平坦性および容量を改善すべく試験研究した結果、本発明に至った。

すなわち本発明は、リチウム塩を溶解した有機溶媒を電解液とし遷移金属の酸化物および/またはカルコゲン化合物からなるものを正極材とし、有機物焼成体と金属リチウムを

電池内で電気的に接触させたものを負極材としたことを特徴とする有機電解液二次電池である。

本発明における負極材を構成する有機物焼成体において有機物は合成ポリマー、天然高分子化合物、石炭およびビッテがあげられる。合成ポリマーとはポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリールアセチレン類(ポリフェニルクロロアセチレンなど)、ポリイミド類(ポリオキシジフェニレン、ピロメリットイミド、ポリベンゾキサゾールイミド、ポリアミド、ポリセミカルバジド、ポリベンゾキサジノン、エボキシ樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂など)があげられる。

天然高分子化合物としては、木材、やしがら、セルロース、デンプン、タンパク質、ゴムなどがあげられる。

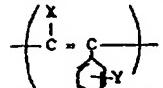
石炭としてはディ炭、亜炭、カッ炭、座井炭、無煙炭などがあげられる。ビッテとして

#### 特開昭60-235372(2)

はコールタールビッテ、木タールビッテ、ロジンビッテなどがあげられる。

これらのうち好ましいものはボリアリールアセチレン類およびフェノール樹脂である。

ボリアリールアセチレン類としては一般式



(式中、XはC基またはメチル基、Yはメチル基、C基または水素原子である)で示される繰返し単位を有するアリールアセチレン重合体があげられる。

一般式の繰返し単位を構成するアリールアセチレンモノマーとしてはフェニルアセチレン類たとえば1-フェニルプロピン;ハニフェニルアセチレン類たとえば1-クロロ-2-トリルアセチレン、1-クロロ-2-クロロフェニルアセチレン、1-クロロフェニルプロピンなどがあげられる。

これらのうち好ましいものは2-クロロ

-1-フェニルアセチレンである。

ボリアリールアセチレン類は上記モノマーとともに必要によりアルキルアセチレンモノマーから構成されていてもよい。このアルキルアセチレンモノマーとしてはC1~20のアルキル基またはこれとC1~5のアルキル基で置換されたアセチレンたとえば1-アルキン(ターシヤリーブチルアセチレンシターシヤリーベンチルアセチレン、4-メチル-1-ベンテン、3-メチル-1-ベンテン、1-ヘキシンなど)、2-アルキン(2-ヘキシン、2-オクテン、2-デシンなど)およびこれらの2種以上の混合物があげられる。この共重合体において前記アリールアセチレンモノマーの含有量は、全モノマー中で通常50重量%以上、好ましくは80重量%以上、またとえば80重量%以下とよく好ましくは90重量%以上である。

アリールアセチレンポリマーはボリマーブチレン(Polymer Bulletin 2, 828~827

(1980))およびボリマージャーナル(Polymer J., 11, 813(1979)およびPolymer J., 13, 301(1981))に記載の方法で得るとことができる。

ボリアリールアセチレン類は淡黄色~白色の固体でありその分子量は数平均分子量(渗透圧法)で通常5000以上、好ましくは1万~100万である。

フェノール樹脂としてはフェノール・クレゾール、キシレノール、レゾルシンなどのフェノール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラールなどのアルデヒド類またはアルダヒド類総合との重結合反応によって得られる重合体があげられる。

たとえばフェノールまたは置換フェノール(ナントル、または4-メチル、4-イソブロビル、4-ターブチル、4-オクチルジメチル置換などのアルキル置換または4-フェニル。



ノールなど)とホルマリンとを酸またはアルカリ触媒下で縮合反応して得られる環合体たとえばフェノールとホルマリンを酢酸と塩酸の共存下で縮合して得られる樹脂(ノギラック型)、フェノールとホルマリンをアンモニア存在下で縮合して得られる樹脂(レゾール型)、クレゾールとホルマリンを加熱して得られる樹脂などがあげられる。またフェノールまたは置換フェノールとホルマリンとの縮合の際に乾性油またはロジンなどの天然樹脂を加えて反応させて得られる樹脂、さらにはフェノールとホルマリンとから得られる初級結合物にブタノールなどの一価アルコールを酸性で反応させてメチロール基がエーテル化された樹脂、フェノールとフルフラールとの付加結合により得られる樹脂、あるいはレゾルシンとホルマリンとの結合物などがあげられる。

のであってもよい。たとえば木村、ヤシガラ、ノコギリクズ、リグニン、牛の骨、血液などの天然高分子化合物、黛炭、豆炭、カッ炭などの石炭を炭化した焼成体を常法で活性化したもの(いわゆる活性炭)も使用することができる。

活性化の方法としては水蒸気処理、空気処理、その他(空気、二酸化炭素、塩素ガス中で加熱し、焼成体たとえば木炭の一部を酸化する。)の方法などがある。

活性炭については化学大辞典2(昭和35年6月30日共立出版局発行)第437~438頁および「カーケオスマー、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー」第2版第4巻(1964年ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社発行)第149~158頁に記載されている。負極材は有機物焼成体と金属リチウムを電池内で電気的に接触させたものである。

この接觸させる方法としては有機物焼成体の表面に金属リチウムをはり合わせることに

## 特開昭60-235372(3)

られる。

フェノール樹脂の重合度は好ましくは5以上である。また硬化、未硬化の区別なく使用出来る。

有機物焼成体を製造する方法としては、通常有機物を不活性ガスたとえば窒素ガス等の気下で加熱、熱処理する方法があげられる。加熱温度は通常300℃以上、好ましくは500~1500℃、加熱時間は通常1~50時間、好ましくは2~20時間である。

加熱は段階的たとえば300~600℃で0.5~10時間加熱、熱処理することによりおこなうことができる。

このようにして得られた有機物焼成体の形状は通常フィルム状、織布状、織維状、薄板状、粉末状などである。

この焼成体は多孔質(好ましくは密度1.8g/cm<sup>3</sup>以下)で高い電導性(通常10<sup>-4</sup>Ω<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>以上、好ましくは10<sup>-3</sup>Ω<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>以上)を示す。

この焼成体は場合により更に活性化したも

より直接接觸させる方法があげられる。

本発明において正極材である遷移金属のカルコゲン化合物における遷移金属としては周期表のIB~VII族および類族の金属たとえばチタン、バナジウム、クロム、コバルト、鉄、錳、ニオブ、モリブデンなど;またカルコゲン化合物としては酸化物、硫化物、セレン化物などのカルコゲニドがあげられる。

遷移金属のカルコゲン化合物の具体例としてはTiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、CuO、MoO<sub>3</sub>などの酸化物; Ti<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、VS<sub>2</sub>、Cr<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、V<sub>6</sub>S<sub>5</sub>、Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>S、MoS<sub>2</sub>などの硫化物; Nb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>などのセレン化物があげられる。これらのうち好ましいものはMoO<sub>3</sub>およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>である。

正極材は一般に成型体として用いられる。成型体を得る方法としては正極材粉末または正極材粉末とバインダー(テフロン、ポリエチレン、ポリスチレンなどの粉末)とを金型内で加圧、焼結する方法があげられる。

電解液として用いられるリチウム塩の有機溶媒溶液において、有機溶媒としては、エスチル類、エーテル類、3置換-2-オキサソリジノン類およびこれらの二種以上の混合溶媒があげられる。

エスチル類としては、アルキレンカーボネート（ステレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1-ブチロラクトンなど）があげられ、好ましくはプロピレンカーボネートである。

エーテル類としては、環状エーテル（ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなど）および環状エーテル（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ビラン、ジヒドロビラン、テトラヒドロビランなど）があげられる。

3置換-2-オキサソリジノン類としては、

#### 特開昭60-235372(4)

3-アルキル-2-オキサソリジノン（3-メチル-2-オキサソリジノン、3-エチル-2-オキサソリジノンなど）、3-シクロアルキル-2-オキサソリジノン（3-シクロヘキシル-2-オキサソリジノンなど）、3-アラカル-2-オキサソリジノン（3-ベンジル-2-オキサソリジノンなど）、3-アリール-2-オキサソリジノン（3-フェニル-2-オキサソリジノンなど）があげられる。好ましくは3-アルキル-2-オキサソリジノンであり、特に好ましいのは3-メチル-2-オキサソリジノンである。

有機溶媒のうち好ましいものはプロピレンカーボネートと環状エーテルの混合溶媒（容積比は通常1:9~9:1、好ましくは2:8~8:2）および3置換-2-オキサソリジノンと環状エーテルの混合溶媒（容積比は通常1:9~9:1、好ましくは2:8~8:2）である。

リチウム塩としては、過塩素酸リチウム、キウツッ化リチウム、ヒ素フッ化リチウム、

リンフッ化リチウム、塩化アルミニウムリチウム、塩化アルミニウムリチウム、ハロゲン化リチウム（フッ化リチウム、塩化リチウムなど）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムがあげられ、好ましいものは過塩素酸リチウム、リンフッ化リチウムおよびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムである。

リチウム塩の濃度は組成物中通常0.3~5モル/リ、好ましくは0.5~3モル/リである。

リチウム塩の有機溶媒溶液の作成方法は有機溶媒にリチウム塩を溶解させる方法ならとくに規定されず、通常有機溶媒とリチウム塩とを混合し、必要により加熱しながら攪拌する方法があげられる。

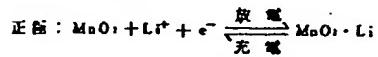
リチウム塩の有機溶媒溶液として好ましいものは過塩素酸リチウムのプロピレンカーボネートと環状エーテルの混合溶媒溶液、リンフッ化リチウムの3-置換-2-オキサソリジノンと環状エーテルの混合溶媒溶液およびトリフルオロメタンスルホン酸リチウムの3

-置換-2-オキサソリジノン環状エーテルの混合溶媒溶液である。

本発明の電池において、電池内で有機物焼成体と金属リチウムを電気的に接触させておくことにより自己放電反応により金属リチウムは消費され有機物焼成体にリチウムが含有される。

例として正極材にニ酸化マンガンを使用して電池を作製した場合、作製直後の電池は約3.3Vの開路電圧を示すが、暗室にて1週間放置することにより、金属リチウムは完全になくなり、リチウムが含有された有機物焼成体の可逆的化合物が形成され、開路電圧は約3.0Vを示すようになる。この自己放電反応は次の式で表わすことができる。

有機物焼成体+Li<sup>+</sup>—>有機物焼成体·Li<sup>+</sup>  
また本発明の電池の起電反応は次の式で表わすことができる。



負極：有機物焼成体・Li  $\xrightarrow{\text{放電}}_{\text{充電}}^{\text{有機物焼成体}}$  + Li<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>

また電池作製後、放置することなしに正極との間で放電しても何ら問題はない。この場合、有機物焼成体・Li<sup>+</sup>が完全に生成しておらず、負極材は有機物焼成体・Li<sup>+</sup>と金属リチウムの両者ということになる。

本発明の電池において、負極材の電気容量は有機物焼成体に含有され、かつ電気化学的に出し入れができる可逆的リチウム量で示すことができる。

正極材の電気容量は負極材の電気容量の通常1～1.5倍であり、好ましくは等容量である。

金属リチウムの量は正極材の電気容量と負極材の電気容量を合わせた電気容量のはば1/2が好ましい。

本発明の電池の一例を第1図に基づいて説明する。図において印は正極缶（正極集電体）、

### 特開昭60-235372(6)

印は集電用金属製ネット、印は正極材（正極活性物質）、印は有機電解液を含有したセパレーター、印はガスケット、

印は有機物焼成体、

印は金属リチウム、印は集電用金属製ネット、印は負極缶（負極集電体）である。

印の有機物焼成体と印の金属リチウムは接触している状態で電気的に接続されている。

次に具体的に電池の作製法を説明する。

正極缶の底面に集電用金属製ネット印を置き、その上に正極材（成型体）印を圧着する。次に正極材印上に有機電解液を含有したセパレーター印を差し込んだ後、L字状のガスケット印を正極缶の壁面に沿って挿入する。次いで有機物焼成体印に金属リチウム印をはり合わせたものを負極缶印に集電用金属製ネット印を介在させて密着させた後、セパレーター印上に載置し正極缶の開口部を内方へ折曲し封口する。

第1図では金属リチウム印を有機物焼成体

印とセパレーター印の間に入れ、有機物焼成体と電気的に接続させた状態を表わしているが、金属リチウム印は有機物焼成体印と電気的に接続されていれば、どの位置に入れててもかまわない。例えば有機物焼成体印と集電用金属製ネット印との間などである。

#### （実施例）

以下実施例により本発明をさらに説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

##### 実施例1.

ボリ(1-フロロ-2-フェニルアセテレン)の粉末43gを電気炉に設けられた石英管中に入れ、窒素ガスを石英管中に通しながら室温から500℃まで2時間で昇温し、その温度で1時間放置した。次に500℃から800℃まで90分間で昇温し800℃で3時間焼成した。その後窒素ガスを通しながら冷却を行ない黒色の粉末状物質であるボリ(1-クロロ-2-フェニルアセテレン)焼成体26.3gを得た。

この焼成体2gとポリエチレン粉末0.2gとを混合してよく振練した後金型に入れて、400kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で厚み1mmの成型体を得、直径16mmの円板上に切り出した。重量は100mgであった。

ステンレス製正極缶の底面にニッケル製ネットを置き、その上に二酸化マンガンにアセチレンブラックおよびテフロンを添加し、混練、成形した正極材130mgを圧着した。次に正極材上に1モル/4論度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート浴液である有機電解液を含有したガラス織維マットよりなるセパレーターを敷きし、ガスケットを挿入した。

次いで、先に作製したボリ(1-クロロ-2-フェニルアセテレン)焼成体100mgに金属リチウム粉8mgをはり合わせ、ステンレス製負極缶にニッケル製ネットを介在させて密着させた後、セパレーター上に載置し、正極缶の開口部を内方へ折曲し封口した。金属リ

チウム箔は焼成体とセパレーターの間にあるようにした。電池作製直後の開路電圧は 3.3 V であり、室温で 1 週間放置後の開路電圧は 3.0 V であった。

1 mA の定電流で 5 時間放電、5 時間充電という充放電サイクル試験を実施したところ 200 サイクルまでは可逆性良好な充放電特性が得られた。

#### 実施例 2

実施例 1 と全く同様に作製した電池で作製直後、1 mA の定電流で終止電圧 1.5 V で放電させた。得られた放電容量は 25 mAh であった。その後定電流で 5 時間充電、5 時間放電という充放電サイクル試験を実施したところ、200 サイクルまでは可逆性良好な充放電特性が得られた。

#### 実施例 3

ボリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)焼成体の代わりにフェノール樹脂を 800 ℃ で焼成したもの用い、二酸化マシガンの

#### 特開昭60-235372(6)

代わりに五酸化バナジウムを用いその他は実施例 1 と同様に電池を作製した。

フェノール樹脂焼成体の質量は 100 ™、正極材の質量は 220 ™、金属リチウム箔の質量は 7.5 ™ であった。

実施例 1 では金属リチウム箔は焼成体とセパレーターの間にあるよう作製したが、本実施例では金属リチウム箔は焼成体と負極ニッケル網キットの間にあるよう作製した。

電池作製直後の開路電圧は 3.4 V であり室温で 1 週間放置後の開路電圧は 3.1 V であった。

1 mA の定電流で 10 時間放電、10 時間充電という充放電サイクル試験を実施したところ 100 サイクルまで可逆性良好な充放電特性が得られた。

#### 実施例 4

ボリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)焼成体の代わりにやしがら活性炭を用い、電解液として 3-メチル-2-オキサソリジノ

ンと 2-メチルテトラヒドロフランの等容量混合溶媒に、1 モル/l の濃度セリンフッ化リチウムを溶解させた溶液を用い、その他の実施例 1 と同様に電池を作製した。

電池作製直後の開路電圧は 3.3 V であり室温で 2 週間放置後の開路電圧は 2.98 V であった。

2 mA の定電流で 5 時間放電、5 時間充電という充放電サイクル試験を実施したところ 100 サイクルまで可逆性良好な充放電特性が得られた。

#### 参考例 1

ボリ(1-クロロ-2-フェニルアセチレン)焼成体の代わりにグラファイトを用い、その他の実施例 1 と同様に電池を作製した。電池作製直後の開路電圧は 3.3 V であり、室温で 1 週間放置後の開路電圧は 2.0 V であった。

1 mA の定電流で、5 時間放電、5 時間充電と

いう充放電サイクル試験を実施したが、1 サイクル目で放電ができなくなった。

#### 【発明の効果】

本発明の電池は負極材として有機物焼成体と金属リチウムを電気的に接触させたもの用いることにより充放電の繰り返しによる負極側のリチウムの剥離状態の析出を抑制し、かつ電池の電圧が高く、放電時における電圧の平坦性が良く、電池の容量も大で高エネルギー密度であるという特長を有する。

本発明の有機物焼成体の代わりに二酸化チタンまたは五酸化ニオブを用いた場合は電池の電圧が低く、電池の容量も小で本発明のように高エネルギー密度の電池は提供できない。

また本発明の電池は該負極材が有機物焼成体に金属リチウムを電気的に接触させた状態で電池に組み込み自己放電反応により金属リチウムを有機物焼成体に含有させることができ、おらかじめ金属リチウムを有機物焼成体

特開昭60-235372(7)

に含有させておき、その後電池を組みたてる  
方法に比べ、経済的に有利である。

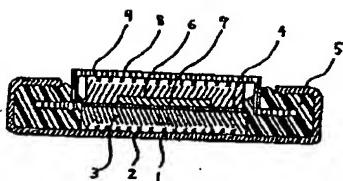
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は電池断面図である。

□---正極材      □---セバレーター  
△---有機物焼成体      □---金属リチウム

特許出願人 三洋化成工業株式会社

第1図



61-1145

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和59年特許第 11155号(特開昭  
61-215372号、昭和61年11月22日  
発行 公開特許公報 61-2151号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ  
たので下記のとおり掲載する。 7(1)

Int.CI.	識別記号	厅内整理番号
801N 10/60 4/51		1114-5B 2117-5B

手続補正書

昭和61年2月28日

特許庁長官 宇賀重知



## 1. 事件の表示

昭和59年 特許第11155号

## 2. 発明の名前

ニ 次 電 池

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

居所 京都府京山区一橋西本町 11番地の1

名前 (228) 三井化成工業株式会社

代表者 前田常



## 4. 補正命令の日付

自 然

## 5. 補正により増加する発明の数

0

## 6. 補正の対象

出願者の「発明の詳細な説明」の範

## 7. 補正の内容

別紙のとおり。



中略

当て1週間放電後の開路電圧は8.05Vであった。  
1mAの定電流で5時間放電、5時間充電という充  
放電サイクル試験を実施したところ200サイクル  
までは可逆性良好な充放電特性が得られた。

## 実施例6

コードス粉末の焼成温度を1500℃(5時間)  
にし、正極材として五酸化バナジウム-186mpを用い、  
セルの作製法は実施例1と同様におこなつた。以  
降実施例1と同様な方法で試験した。(この試験  
法をB方式と呼す。)

電池作製直後の開路電圧は2.4Vであった。すぐ  
1mAの定電流で終止電圧1.5Vで放電させた。得  
られた放電容量は25mAhであった。その後固定電流  
(1mA)で5時間充電、5時間放電という充放電サ  
イクル試験を実施したところ200サイクルまでは  
可逆性良好な充放電特性が得られた。

## 実施例7

実施例5と同様にして得られた焼成体disk100  
mgに金属リチウム箔(7mg)をはりあわせ、リチウ  
ム箔は焼成体diskとセパレーターの間にあるように

した。（この方式をA方式と略す。）

正極材としては二硫化チタン 140mg を用い、電解液としては 1モル／L 濃度でキウフ化リチウムを溶解したアーブチロラクトン溶液を用いセルの作製は実施例1と同様におこなつた。試験法はA方式でおこなつた。結果は表2参照。

#### 実施例8

コールタールビツテをN<sub>2</sub>下、1000℃で8時間焼成した。実施例5と同様な操作で焼成体 disk を作製した。電解液として、0.8モル／L 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セルの作製は実施例5と同様におこなつた。試験法はB方式でおこなつた。結果は表2参照。

#### 実施例9

コールタールビツテをN<sub>2</sub>下 1400℃で8時間焼成し、実施例5と同操作で焼成体 disk を作製した。正極材として五酸化バナジウム 180mg を用い、電解液として 1モル／L 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したアーブチロラクトン溶液を用い、セルの

は表2参照。

#### 実施例10

武田薬品製造の活性炭（強力白サギ）をN<sub>2</sub>下 600℃で8時間焼成し実施例5と同操作で焼成体 disk 180mg を作製した。リチウム金属箔 12mg を使用し、正極材として三セレン化ニオブ 800mg を用い、電解液として 1モル／L 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用いセルの作製は実施例5と同様におこなつた。試験法はB方式でおこなつた。結果は表2参照。

#### 実施例11

半井化学薬品製造のポリ塩化ビニル（P-1100）をN<sub>2</sub>下、800℃で8時間焼成し、実施例5と同操作で焼成体 disk 100mg を作製した。リチウム金属箔 8mg を使用し、正極材として二酸化マンガン 80mg を用い、電解液として 1モル／L 濃度で六フッ化ヒ素リチウムを溶解したプロピレンカーボネート（80容積%）およびテトラヒドロフラン（20容積%）の混合溶媒を用い、セルの作製は実施例5と同様におこなつた。試験法はA方式でおこなつた。結果は表2参照。

60-235372

作製は実施例5と同様におこなつた。試験法はA方式でおこなつた。結果は表2参照。

#### 実施例12

実施例5と同様にして得られた焼成体 disk 180mg を用い、正極材として二硫化チタン 140mg を用い、電解液として 1モル／L 濃度で六フッ化ヒ素リチウムを溶解した 1-メチル-2-オキサゾリジノン溶液を用いセルの作製は実施例1と同様におこなつた。試験法はB方式でおこなつた。結果は表2参照。

#### 実施例13

武田薬品製造の活性炭（白サギ）をN<sub>2</sub>下 800℃で8時間焼成し、実施例5と同操作で焼成体 disk 180mg を作製した。リチウム金属箔 12mg を使用し、正極材として二硫化チタン 200mg を用い、電解液として 1モル／L 濃度で過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート（70容積%）および 1-メチル-2-トライドロフラン（30容積%）の混合溶媒を用いセルの作製は実施例1と同様におこなつた。試験法はA方式でおこなつた。結果

は表2参照。

#### 実施例14

クレハ化学製ポリアクリロニトリル（EP-1000）をN<sub>2</sub>下 800℃で8時間焼成し、実施例5と同操作で焼成体 disk 100mg を作製した。リチウム金属箔 8mg を使用し、正極材として五酸化バナジウム 150mg を用い、電解液として 1モル／L 濃度で六フッ化ヒ素リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セルの作製は実施例5と同様におこなつた。試験法はA方式でおこなつた。結果は表2参照。

#### 実施例15

天然セルロースをN<sub>2</sub>下、1000℃で8時間焼成し、実施例5と同操作で焼成体 disk 180mg を作製した。リチウム金属箔 8mg を使用し、正極材として二硫化チタン 180mg を用い、電解液として 0.5モル／L 濃度でキウフ化リチウムを溶解したアーブチロラクトン溶液を用い、セルの作製は実施例5と同様におこなつた。試験法はA方式でおこなつた。結果は表2参照。

61-1145

60-235372

の方法をまとめると表-1のようになる。表-2  
は試験の結果をまとめたものである。

## 実施例16

旭カーボン製カーボンブラック (SRF#60) をN<sub>2</sub>下 800℃で 8 時間焼成し、実施例 6 と同操作で焼成体 disk 100mf を作製した。リテウム金属浴 7mf を使用し、正極材としてセレン化ニオブ 350mf を用い、電解液として 1 モル/ℓ 温度で温塩素酸リテウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セルの作製は実施例 6 と同様におこなつた。試験法は A 試でおこなつた。結果は表 2 参照。

## 実施例17

旭カーボン製カーボンブラック (SRF#60) をN<sub>2</sub>下 800℃で 8 時間焼成し実施例 6 と同操作で焼成体 disk 100mf を作製した。

リテウム金属浴 10mf を使用し、正極材として五酸化バナジウム 330mf を用い、電解液として 1 モル/ℓ 温度で温塩素酸リテウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セルの作製は実施例 6 と同様におこなつた。試験法は A 方式でおこなつた。結果は表 2 参照。

以上の実施例の電池で使用した材料および試験

表-1

実施例番号	正極材	負極材 (原料)	焼成温度	電解液	負極側アストラクション
2	MnO <sub>2</sub>	PPCA	800℃	1モル/ℓ LiClO <sub>4</sub> /PC	α A
3	MnO <sub>2</sub>	PPCA	-	-	α B
4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	フェノール樹脂	-	-	β C
5	MnO <sub>2</sub>	活性炭	-	1モル/ℓ LiPF <sub>6</sub> /MC, 24h-THF	α D
6	MnO <sub>2</sub>	コーカス(石炭乾留物)	1000℃	1モル/ℓ LiClO <sub>4</sub> /PC	β A
7	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	1600℃	-	β B
8	TiS <sub>2</sub>	-	1000℃	1モル/ℓ LiBF <sub>4</sub> /T-BL	α A
9	MnO <sub>2</sub>	ゴルトールビニア	1000℃	0.5モル/ℓ LiClO <sub>4</sub> /PC	β B
10	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	1600℃	1モル/ℓ LiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /T-BL	β A
11	TiS <sub>2</sub>	-	1000℃	1モル/ℓ LiPF <sub>6</sub> /MC	α B
12	TiS <sub>2</sub>	活性炭	800℃	1モル/ℓ LiClO <sub>4</sub> /PC, 24h-THF	α A
13	NbSe <sub>3</sub>	活性炭	600℃	1モル/ℓ LiClO <sub>4</sub> /PC	β B
14	MnO <sub>2</sub>	ポリ塩化ビニル	800℃	1モル/ℓ LiAlP <sub>2</sub> /PC, THF	β A
15	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ポリアクリロニトリル	800℃	1モル/ℓ LiAlP <sub>2</sub> /PC	β A
16	TiS <sub>2</sub>	天然セルロース	1000℃	0.5モル/ℓ LiBF <sub>4</sub> /T-BL	β A
17	NbSe <sub>3</sub>	カーボンブラック	800℃	1モル/ℓ LiClO <sub>4</sub> /PC	β A
18	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	カーボンブラック	800℃	1モル/ℓ LiClO <sub>4</sub> /PC	β A

60-235372

- \* a: リテウム金属箔を焼成体 disk とセパレーターの間におく負極構成  
 b: リテウム金属箔を焼成体 disk とニフケルネット（負極缶）の間におく負極構成  
 \* A: 1 過間放電後、1mA の定電流で 5 時間放電、  
     5 時間充電のサイクル試験  
 B: 1mA で終止電圧 1.5V まで放電し、その後 5  
     時間充電、5 時間放電のサイクル試験  
 C: 1 過間放電後、1mA の定電流で 10 時間放電、  
     10 時間充電のサイクル試験  
 D: 2 過間放電後、2mA の定電流で 5 時間放電、  
     5 時間充電のサイクル試験  
 PPCA: ポリ(1-クロロ-3  
       PC: プロピレンカーボネート  
       -フェニルアセチレン)                   ト  
 MO : 1-メチル-1-オキソTHF: 2-メチル-1-オキソ  
       サゾリジン                           ドロフラン  
 THF : テトラヒドロフラン               TBL: テトラヒドロラクトン

表-2

実験例番	開始電圧(初期過渡) → (放電終)	サイクル試験
1	2.8V	2.0V 200サイクル以上良好
2	2.8	- 200 "
3	2.4	2.1 100 "
4	2.3	2.05 100 "
5	2.3	2.05 200 "
6	2.4	- 200 "
7	2.3	2.15 200 "
8	2.3	- 200 "
9	2.4	2.15 200 "
10	2.3	- 200 "
11	2.2	2.0 200 "
12	2.4	- 200 "
13	2.2	2.05 200 "
14	2.4	2.1 200 "
15	2.3	2.1 200 "
16	2.0	1.95 200 "
17	2.3	2.0 200 "